

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

16a

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07232071 A**(43) Date of publication of application: **05.09.95**

(51) Int. Cl.

B01J 27/057
// C07B 61/00
C07C253/24
C07C255/08

(21) Application number: **06025584**(22) Date of filing: **23.02.94**(71) Applicant: **MITSUBISHI CHEM CORP**

(72) Inventor: **USHIKUBO TAKASHI**
SAWAKI ITARU
OSHIMA KAZUNORI
KIYONO KENICHI
INUMARU HIROSHI

(54) **CATALYST FOR PREPARING NITRILE FROM ALKANE**

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(57) Abstract:

PURPOSE: To prepare a nitrile at a relatively low temp. and with a high yield by using an alkane as a raw material and a specified catalyst.

CONSTITUTION: A nitrile is prepd. by using an alkane in the presence of a composite oxide catalyst. The main component of this catalyst is a composite oxide wherein molybdenum, vanadium, tellurium, oxygen and X (X is one or more elements selected from the group of niobium, tantalum, etc.), and the ratio of existing of the constitutional components to the sum of the constitutional components except oxygen is expressed by formulas I-IV (r_{Mo} , r_V , r_{Te} and r_X are respectively the molar fraction of molybdenum, vanadium, tellurium and X) and in X-ray diffraction lines of this composite oxide, X-ray diffraction peaks exist at the diffraction angles 2θ of $9.0^\circ \pm 0.3^\circ$, $22.1^\circ \pm 0.3^\circ$, $27.3^\circ \pm 0.3^\circ$, $29.2^\circ \pm 0.3^\circ$ and $35.4^\circ \pm 0.3^\circ$. A nitrile can be prepd. thereby by using an alkane without the existence of a halogenated substance, water, etc., in the reaction system at a low temp. and with a high yield.

$$0.25 < r_{Mo} < 0.98$$

I

$$0.003 < r_V < 0.50$$

II

$$0.003 < r_{Te} < 0.50$$

III

$$0 \leq r_X < 0.50$$

IV

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-232071

(43) 公開日 平成7年(1995)9月5日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 27/057	Z			
// C 0 7 B 61/00	3 0 0			
C 0 7 C 253/24				
255/08		9357-4H		

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-25584

(22) 出願日 平成6年(1994)2月23日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 牛窪 孝

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三
菱化成株式会社総合研究所内

(72) 発明者 沢木 至

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三
菱化成株式会社総合研究所内

(72) 発明者 大島 一典

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三
菱化成株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 曉司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカンよりニトリルを製造するための触媒

(57) 【要約】

【構成】 モリブデン、バナジウム、テルル及び任意成分としてニオブなどの一定の元素を含有する複合酸化物を主成分とし、かつ、該複合酸化物のX線回折線が下記に示すピークを示すことを特徴とするアルカンよりニトリルを製造するための触媒。

【表1】

回折角 $2\theta (^{\circ})$

9. 0 ± 0.3

22. 1 ± 0.3

27. 3 ± 0.3

29. 2 ± 0.3

35. 4 ± 0.3

【効果】 アルカンより高収率でニトリルを製造することができる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 以下の①、②の条件を満たすアルカンよりニトリルを製造するための触媒。

① モリブデン、バナジウム、テルル、酸素、およびX (Xは、ニオブ、タンタル、タングステン、チタン、アルミニウム、ジルコニウム、クロム、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、アンチモン、ビスマス、ホウ素、インジウムおよびセリウムの中から選ばれた1種以上の元素) を構成成分とし、酸素を除く上記構成成分の合計に対する各構成成分の存在割合が、

$$【数1】 0.25 < r_{Mo} < 0.98$$

$$0.003 < r_V < 0.50$$

$$0.003 < r_{Te} < 0.50$$

$$0 \leq r_X < 0.50$$

(ただし、 r_{Mo} 、 r_V 、 r_{Te} 、および r_X は、各々酸素を除く上記構成成分の合計に対する各構成成分の合計に対するモリブデン、バナジウム、テルルおよびXのモル分率を表す) である複合酸化物を主成分とすること。

② ①の複合酸化物のX線回折線において、下記に示す回折角 2θ にX線回折ピークを示すこと。

【表1】

回折角 $2\theta (^{\circ})$

$$9.0 \pm 0.3$$

$$22.1 \pm 0.3$$

$$27.3 \pm 0.3$$

$$29.2 \pm 0.3$$

$$35.4 \pm 0.3$$

【請求項2】 複合酸化物のX線回折線において、回折角 $2\theta (^{\circ}) = 22.1 \pm 0.3$ の回折ピーク強度を100としたときの 27.3 ± 0.3 の回折ピークの強度が25~140であることを特徴とする請求項1の触媒。

【請求項3】 アルカンを以下の①、②の条件を満たす触媒の存在下、アンモニアと気相接触酸化反応させることを特徴とするニトリルの製造方法。

① モリブデン、バナジウム、テルル、酸素、およびX (Xは、ニオブ、タンタル、タングステン、チタン、アルミニウム、ジルコニウム、クロム、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、アンチモン、ビスマス、ホウ素、インジウムおよびセリウムの中から選ばれた1種以上の元素) を構成成分とし、酸素を除く上記構成成分の合計に対する各構成成分の存在割合が、

$$【数2】 0.25 < r_{Mo} < 0.98$$

$$0.003 < r_V < 0.50$$

$$0.003 < r_{Te} < 0.50$$

$$0 \leq r_X < 0.50$$

(ただし、 r_{Mo} 、 r_V 、 r_{Te} 、および r_X は、各々酸素を除

2

く上記構成成分の合計に対する各構成成分の合計に対するモリブデン、バナジウム、テルルおよびXのモル分率を表す) である複合酸化物を主成分とすること。

② ①の複合酸化物のX線回折線において、下記に示す回折角 2θ にX線回折ピークを示すこと。

【表2】

回折角 $2\theta (^{\circ})$

$$9.0 \pm 0.3$$

$$22.1 \pm 0.3$$

$$27.3 \pm 0.3$$

$$29.2 \pm 0.3$$

$$35.4 \pm 0.3$$

【請求項4】 複合酸化物のX線回折線において、回折角 $2\theta (^{\circ}) = 22.1 \pm 0.3$ の回折ピーク強度を100としたときの 27.3 ± 0.3 の回折ピークの強度が25~140であることを特徴とする請求項3のニトリルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はニトリルを製造するために使用される触媒に関するものである。詳しくは、アルカンを原料とする改良されたニトリル製造のための触媒、およびそれを使用したニトリルの製造方法に関するものである。アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル類は、繊維、合成樹脂、合成ゴムなどの重要な中間体として工業的に製造されている。

【0002】

【従来の技術】 ニトリルの製造方法としては、従来は、プロピレン、イソブテン等のオレフィンを、触媒の存在下でアンモニアおよび酸素と気相において高温で接触反応させる、いわゆるアンモ酸化法方法が最も一般的な方法として知られている。一方、最近、原料として安価なプロパン、イソブタンなどの低級アルカンを出発原料としたアンモ酸化法によるニトリルの製造方法も報告されている。

【0003】 これらのアルカンからのアンモ酸化法多くは触媒に関する内容であり、具体的には、Mo-Bi-P-O系触媒 (特開昭48-16887号)、V-Sb-O系触媒 (特開昭47-33783号、特公昭50-23016号、特開平1-268668号、特開平2-180637号)、Sb-U-V-Ni-O系触媒 (特公昭47-14371号)、Sb-Sn-O系触媒 (特公昭50-28940号)、V-Sb-W-P-O系触媒 (特開平2-95439号)、V-Sb-W-O系酸化物とBi-Ce-Mo-W-O系酸化物を機械的に混合して得た触媒 (特開昭64-38051号)、V-Sn-Sb-Cu-O系触媒 (特開平4-275266号)、Ag-Bi-V-Mo-O系触媒 (特開平3-58961号)、Sn-V-Mo-Bi-O系触媒 (特開

3

平4-247060号)、Cr-Mo-Te-M-O系触媒(米国特許5,171,876号)などが知られている。また、本出願人もMo-V-Te-Nb-O系触媒(特開平2-257号、特開平4-235153号)、Mo-V-Te-Nb-X-O系触媒(特開平5-148212号)、特定の結晶構造を有するMo-V-Te-X-O系触媒(特開平5-208136号)などを報告している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの方法はいずれも目的とするニトリル類の収率が十分満足できるものではない。また、ニトリル類の収率を向上させるために、反応系に少量の有機ハロゲン化物、無機ハロゲン化物、またはイオウ化合物を添加する方法、あるいは水を添加する方法等が試みられているが、前者は反応装置の腐食の問題があり、また後者は副反応による副生物の生成とその処理などの問題があり、いずれも工業的実施上難点がある。更に、従来の触媒系を用いる方法の多くは、500℃前後ないしはそれ以上の極めて高い反応温度を必要とするため、反応器の材質、製造コスト等の面で有利ではない。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、アルカンを原料とするニトリルの製造法について種々検討した結果、特定の結晶構造を有するモリブデン(Mo)、バナジウム(V)、テルル(Te)及びその他一定の元素から成る複合酸化物触媒の存在下で、アルカンをアンモニアと気相接触反応させることにより、反応系にハロゲン化物や水などを存在させることなく、しかも400~450℃程度の比較的低い温度において従来法より更に高い収率で目的とするニトリルを製造し得ることを見出し、本発明に到達したものである。

【0006】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の、アルカンをアンモニアと気相接触酸化反応させることにより、ニトリルを製造するための触媒の特徴は、以下の点①、②により存する。

① モリブデン、バナジウム、テルル、酸素、およびX(Xは、ニオブ、タンタル、タングステン、チタン、アルミニウム、ジルコニウム、クロム、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、アンチモン、ヒスマス、ホウ素、インジウムおよびセリウムの中から選ばれた1種以上の元素)を構成成分とし、酸素を除く上記構成成分の合計に対する各構成成分の存在割合が、

【0007】

【数3】 $0.25 < r_{Mo} < 0.98$
 $0.003 < r_V < 0.50$

X線格子面

回折角 $2\theta (^{\circ})$ 間隔中央値(A) 相対強度

4

$0.003 < r_{Te} < 0.50$
 $0 \leq r_X < 0.50$

(ただし、 r_{Mo} 、 r_V 、 r_{Te} 、および r_X は、各々酸素を除く上記構成成分の合計に対する各構成成分の合計に対するモリブデン、バナジウム、テルルおよびXのモル分率を表す)である複合酸化物を主成分とすること。

② ①の複合酸化物のX線回折線において、下記に示す回折角 2θ にX線回折ピークを示すこと。

【0008】

【表3】

回折角 $2\theta (^{\circ})$

9.0±0.3
 22.1±0.4
 27.3±0.4
 29.2±0.4
 35.4±0.4

本発明の触媒の主成分は上述の①に記した複合酸化物であって、Xとして上記の元素が用いられるが、好ましくはニオブ、タンタル、タングステン、チタンであり、特に好ましいのはニオブである。また、Mo、V、Te、およびXのモル分率は特に好ましい範囲は以下の通りである。

【0009】

【数4】 $0.25 < r_{Mo} < 0.98$
 $0.01 < r_V < 0.37$
 $0.005 < r_{Te} < 0.27$
 $0.001 < r_X < 0.35$

該複合酸化物は、ただ単に①に記した組成を満足するのみでは触媒としては十分でなく、特定の結晶構造を有することが重要である。本発明者等は、すでに特開平5-208136号において特定の結晶構造を有するMo-V-Te-X-O系複合酸化物触媒がアルカンからニトリルを製造する際に良好な触媒となることを報告しているが、本発明での複合酸化物は、特開平5-208136号で規定してものとはまた別の新規な結晶構造を有するものであって、アルカンからニトリルを製造するための触媒として極めて有用なるものである。

【0010】本発明触媒として用いる複合酸化物が特定の結晶構造を有することを示す指標は粉末X線回折のパターンである。該複合酸化物のX線回折ピーク(X線源としてCu-K α 線を使用)のパターンの特徴は特定の回折角 2θ において、以下に示す5つの主要回折ピークが認められることにある。

【0011】

【表4】

5

9. 0 ± 0. 3
22. 1 ± 0. 3
27. 3 ± 0. 3
29. 2 ± 0. 3
35. 4 ± 0. 3

【0012】X線回折ピーク強度は各結晶の測定条件によってずれる場合があるが、 $2\theta = 22.1^\circ$ の回折ピーク強度を100とした場合の相対強度は通常上記の範囲にある。上記の5本の回折ピークのうち、特に $2\theta = 22.1^\circ$ 、 27.3° の回折ピークの強度が大きく、 $2\theta = 22.1^\circ$ の回折ピーク強度を100としたときの 27.3° の回折ピークの強度が25~140である場合が特に好ましい。

【0013】また、上記5本の回折ピークを認める限り該5本の回折ピーク以外の 2θ にピークを有するものがあったとしても基本的な結晶構造には支障はなく、本発明に好適に用いることができる。特に、既に特開平5-208136号で報告されている触媒成分が共存していても特に問題なく反応を使用することができる。この特定の結晶構造を有する複合酸化物の調製方法は次のようである。例えば、モリブデン、バナジウム、テルル及びニオブからなる複合酸化物を調製する場合、まず、所定量のメタバナジン酸アンモニウム塩を含む水溶液に、テルル酸の水溶液、シュウ酸ニオブアンモニウム塩の水溶液およびパラモリブデン酸アンモニウム塩の溶液またはスラリーを各々の金属元素の原子比が所定の割合となるような量比で順次添加する。このとき、必要に応じて、シュウ酸、酒石酸、クエン酸などの有機酸を添加してもよい。得られた溶液、またはスラリーを蒸発乾固法、噴霧乾燥法、真空乾燥法、凍結乾燥法等で乾燥させ、最後

に、残った乾燥物を通常350~700℃、好ましくは400~650℃の温度で通常0.5~3.0時間焼成して目的の複合酸化物とする。また、焼成を効率よく行なうためには、最終の焼成前に、上記乾燥物を、空气中、あるいは窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気中、150~350℃程度で加熱分解してもよい。

【0014】なお、上記の複合酸化物の原料は前述したものに限定されるのではなく、例えば MoO_3 、 V_2O_5 、 V_2O_3 、 TeO_2 、 Nb_2O_5 などの酸化物、 MoCl_5 、 VCl_4 、 VOCl_3 、 NbCl_5 などのハロゲン化物、またはオキシハロゲン化物、 $\text{Mo}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、モリブデナセチルアセトナートなどのアルコキシド、有機金属化合物など広範に使用可能である。

【0015】このようにして得られた複合酸化物は、単独でも固体触媒として用いられるが、周知の担体、例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、アルミノシリケート、珪藻土、ジルコニアなどと共に使用することもできる。また、反応の規模、方式等により適宜の形状および粒径に成型される。上述の触媒の存在下、アルカン

6

9. 83 0. 5 ~ 3. 0
4. 00 1. 00
3. 27 2 ~ 15. 0
3. 06 0. 5 ~ 4. 0
2. 54 0. 5 ~ 4. 0

ンモニアと気相接触酸化反応させることにより、ニトリルを効率よく製造することができる。反応器方式としては特に制限はなく、流動層、固定床、移動床などを採用することができる。

【0016】原料のアルカンとしては、特に限られるものではなく、例えばメタン、エタン、プロパン、*n*-ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等が挙げられるが、得られるニトリルの工業的用途を考慮すると炭素数1~4の低級アルカン、特にプロパン、ブタンを用いるのがよい。本発明での酸化反応機構の詳細は明らかではないが、上述の酸化物中に存在する酸素原子、あるいは供給ガス中に存在させる分子状酸素によって行なわれる。供給ガス中に分子状酸素を存在させる場合、分子状酸素は純酸素ガスでもよいが、特に純度は要求されないで、一般には空気のような酸素含有ガスを使用するのが経済的である。供給ガスとしては、通常、アルカン、アンモニアと酸素含有ガスの混合ガスを使用するが、アルカンとアンモニアの混合ガスと酸素含有ガスとを交互に供給してもよい。

【0017】また、実質的に分子状酸素がアルカンをニトリルに転化させる化学量論量以下、場合によっては、分子状酸素を存在させずアルカンとアンモニアのみを供給ガスとして気相接触反応させることもできる。この様な場合は、反応帯域より触媒の一部を適宜、抜き出して、該触媒を酸化再生器に送り込み、再生後、触媒を反応帯域に再供給する方法が好ましい。触媒の再生方法としては、触媒を酸素、空気、酸化窒素等の酸化性ガスを再生器内の触媒に対して、通常300~600℃で流通させる方法が例示される。

【0018】アルカンとしてプロパンを、酸素源として空気を使用する場合について、本発明をさらに詳細に説明する。反応に供給する空気の割合は、生成するアクリロニトリルの選択率に関して重要であり、空気は通常プロパンに対して25モル倍量以下、特に1~18モル倍量の範囲が高いアクリロニトリル選択率を示す。また、反応に供与する全アンモニアの割合は、プロパンに対して0.2~5モル倍量、特に0.5~3モル倍量の範囲が好適である。なお、本反応は通常大気圧下で実施されるが、加圧下または減圧下で行なうこともできる。他のアルカンについても、プロパンの場合に準じて供給ガスの組成が選択される。

【0019】本発明においては、従来のアルカンのアンモ酸化反応におけるよりも低い反応温度、例えば、360~480℃で実施することができ、特に好ましいのは380~460℃程度である。このような低温において

も従来からの技術に比べ、高い収率でニトリル類を製造することができる。また、気相反応におけるガス空間速度SVは、通常100~10000h⁻¹、好ましくは300~2000h⁻¹の範囲である。なお、空間速度と酸素分圧を調整するための希釈ガスとして、窒素、アルゴン、ヘリウムなど反応に不活性なガスを用いることができる。

【0020】

【実施例】以下、本発明を、実施例および比較例を挙げてさらに詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えないかぎりこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例における転化率(%)、選択率(%)および収率(%)は、各々次式で示される。

【0021】

【数5】アルカンの転化率(%) = (消費アルカンのモル数/供給アルカンのモル数) × 100

目的ニトリルの選択率(%) = (生成目的ニトリルのモル数/消費アルカンのモル数) × 100

目的ニトリルの収率(%) = (生成目的ニトリルのモル数/供給アルカンのモル数) × 100

【0022】実施例1

実験式Mo₁V_{0.19}Te_{0.12}Nb_{0.04}O₈を有する触媒を次のように調製した。温水325mlにパラモリブデン酸アンモニウム塩(4水和物)78.9g、メタバナジン酸アンモニウム塩9.94g、テルル酸12.3gを溶解し、均一な水溶液を調製した。次に、ニオブの濃度が0.456mol/kgのシュウ酸ニオブアンモニウム水溶液39.2gを混合し、スラリーを調製した。このスラリーを加熱処理することにより水分を除去し、固体を得た。この固体をアンモニア臭がなくなるまで300℃で加熱処理した後、窒素気流中600℃で2時間焼成した。このようにして得た酸化物の粉末X線回折測定(X線源: Cu-Kα線)を行ない、その主要回折線ピ*
表-1

*一峰強度を表-1に示す。

【0023】以上の触媒0.5gを固定床流通型反応器に充填し、反応温度420℃、ガスの全量の空間速度SVを940h⁻¹に固定して、プロパン:アンモニア:空気=1:1.2:15のモル比でガスを供給し気相接触反応を行なった。その結果を表-2に示す。

実施例2

【0024】実施例1におけるテルル酸の使用量を15.4gとした以外は実施例1と同様にして実験式Mo₁V_{0.19}Te_{0.12}Nb_{0.04}O₈を有する触媒を調製した。このようにして得た酸化物の粉末X線回折測定における主要回折線ピーク強度を表-1に示す。以上の触媒を使用し、実施例1における反応温度を400℃とした以外は実施例1と同様の条件でプロパンの気相接触反応を行なった。その結果を表-2に示す。

【0025】実施例3

実験式Mo₁V_{0.19}Te_{0.12}O₈を有する触媒を次のように調製した。温水325mlにパラモリブデン酸アンモニウム塩(4水和物)78.9g、メタバナジン酸アンモニウム塩15.7g、テルル酸12.3gを溶解し、均一な水溶液を調製した。この水溶液を加熱処理することにより水分を除去し、固体を得た。この固体をアンモニア臭がなくなるまで300℃で加熱処理した後、窒素気流中600℃で2時間焼成した。このようにして得た酸化物の粉末X線回折測定における主要回折線ピーク強度を表-1に示す。この様にして得た触媒0.5gを固定床流通型反応器に充填し、反応温度430℃、ガスの全量の空間速度SVを1000h⁻¹に固定して、プロパン:アンモニア:空気=1:1.2:15のモル比でガスを供給し気相接触反応を行なった。その結果を表-2に示す。

【0026】

【表5】

実施例 No.	酸化物 (原子比)	各回折角2θ(±0.3°)の X線回折ピークの相対強度				
		9.0	22.1	27.3	29.2	35.4
実施例1	Mo ₁ V _{0.19} Te _{0.12} Nb _{0.04} O ₈	7.4	100	28.0	9.7	6.8
実施例2	Mo ₁ V _{0.19} Te _{0.12} Nb _{0.04} O ₈	6.9	100	27.3	9.2	7.0
実施例3	Mo ₁ V _{0.19} Te _{0.12} O ₈	2.2	100	30.6	6.0	3.5

【0027】

【表6】

表-2

		プロパン 転化率(%)	アクリトリル 選択率(%)	アクリトリル 収率(%)
実施例1	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.19}\text{Te}_{0.12}\text{Nb}_{0.04}\text{O}_6$	89.5	54.8	49.3
実施例2	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.19}\text{Te}_{0.16}\text{Nb}_{0.04}\text{O}_6$	70.6	61.0	41.9
実施例3	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.9}\text{Te}_{0.12}\text{O}_6$	81.5	54.7	44.6

【0028】

【発明の効果】本発明方法によれば、アルカンを原料として新規な複合酸化物触媒を使用することにより、反応

系にハロゲン化物や水等を存在させることなく、しかも400～450℃程度の比較的低い温度において、高い収率で目的とするニトリルを製造することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 清野 健一

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三
菱化成株式会社総合研究所内

(72)発明者 犬丸 啓

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三
菱化成株式会社総合研究所内